

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-281436

(43)Date of publication of application : 27.10.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/031

G03C 1/73

G03F 7/004

G03H 1/02

(21)Application number : 06-087271

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.04.1994

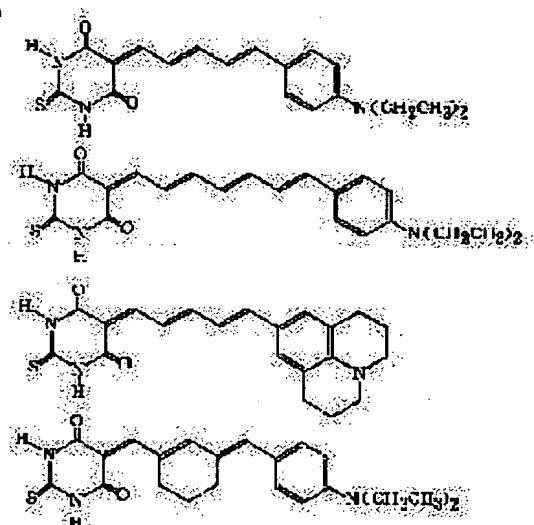
(72)Inventor : YOSHINAGA YOKO
KOBAYASHI TATSU
TANIGUCHI TAKASATO

(54) SENSITIZER FOR VISIBLE LIGHT FOR PHOTOPOLYMERIZING AGENT AND/OR PHOTOCROSSLINKING AGENT, PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND HOLOGRAM RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dye having high sensitivity, to obtain a photopolymerizable or photocrosslinking photosensitive compsn. having excellent characteristics, and to obtain a hologram recording medium by using a specified thiobarbiturate deriv. compd. to constitute the sensitizer.

CONSTITUTION: This sensitizer for visible light consists of a thiobarbiturate deriv. compd. expressed by formula and is obtd. from thiobarbituric acid and corresponding aldehyde. In this method, the thiobarbiturate deriv. compd. used can be used as a sensitizer for various kinds of polymn. initiators or crosslinking agents. As for the polymn. initiator or crosslinking agent to be sensitized with this thiobarbiturate dye, for example, diaryl halonium deriv., bisimidazole deriv., triazine deriv., halogen compd., and peroxide are used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-281436

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/031				
G 0 3 C 1/73				
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
G 0 3 H 1/02				

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-87271

(22) 出願日 平成6年(1994)4月4日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 吉永 曜子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小林 辰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 谷口 尚郷

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

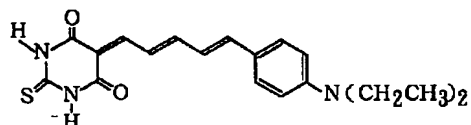
(54) 【発明の名称】 光重合剤及び／又は光架橋剤に対する可視光増感剤、感光性組成物及びホログラム記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 光重合剤或いは光架橋剤に対する光増感剤として用いることが出来る赤色領域で高い吸収感度を有するチオバルビツル酸誘導体に、二重結合を導入することにより高感度の光増感剤とし、更に優れた特性の感光性組成物、ホログラム記録媒体を提供すること。

【構成】 下記式等で表わされるチオバルビツル酸誘導体化合物からなることを特徴とする光重合剤及び／又は光架橋剤に対する可視光増感剤等。

【化1】

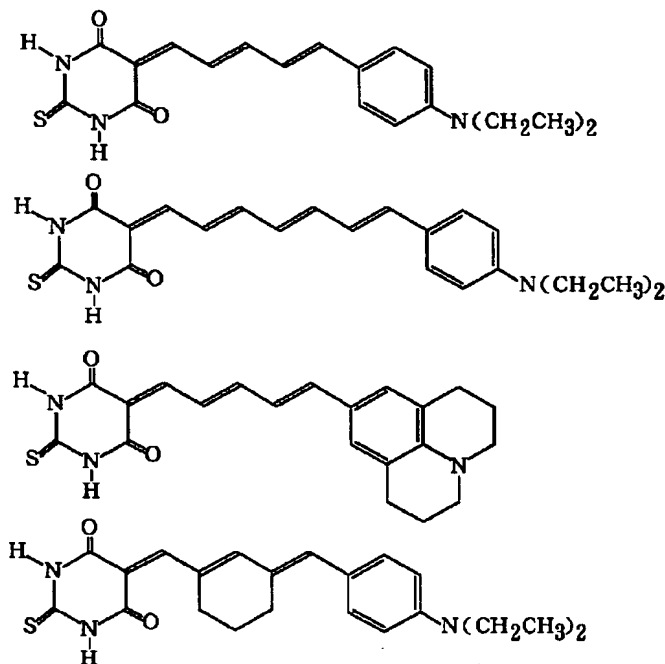


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記のいずれかの式により表わされるチオバルビツル酸誘導体化合物からなることを特徴とする*

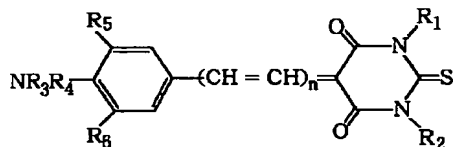
* 光重合剤及び／又は光架橋剤に対する可視光増感剤。

【化 1】



【請求項 2】 少なくとも下記式で表わされる化合物と、活性線照射により活性化される重合開始剤及び活性線照射により活性化される架橋剤から選ばれる少なくとも 1 種の重合開始剤或いは架橋剤を含有することを特徴とする重合性及び／又は架橋性の感光性組成物。

【化 2】



(式中、R₃、～R₆ は 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R₅ と R₃、R₆ と R₄ は夫々、5 員環、6 員環、又は 7 員環よりなるヘテロ環を形成する為に結合することが出来る。R₁ 及び R₂ は、夫々独立に、水素原子、メチル基又はフェニル基を示し、n は 0

【請求項 3】 活性線照射により活性化される重合開始剤若しくは架橋剤が、電子受容性基を有する化合物である感光性組成物。

【請求項 4】 重合開始剤若しくは架橋剤が、ジアリールハロニウム塩、ハロメチルー S-トリアジン、ハロゲン化合物、ビスイミダゾール誘導体及び有機過酸化物から選ばれる請求項 2 に記載の感光性組成物。 ※

※ 【請求項 5】 感光波長領域を感光性組成物中に添加させた塗布溶媒を変えることにより変化させた請求項 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 6】 請求項 2 に記載の感光性組成物を主成分とすることを特徴とするホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

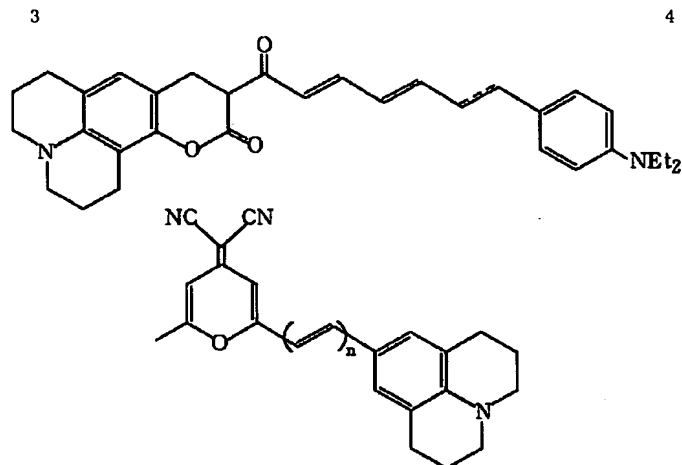
【産業上の利用分野】 本発明は、光重合性或いは光架橋性の感光性組成物用のバルビツル酸系の可視光による新規な光増感剤に関し、更に、バルビツル酸誘導体化合物が添加された、バルビツル酸誘導体化合物の働きにより増感される優れた特性を有する光重合性及び／又は光架橋性の感光性組成物に関する。更には、該感光性組成物を用いた再現性に優れたホログラム記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 本発明者らは、これまで以下の構造式で示される様な、クマリン誘導体及びピラン誘導体の二重結合を延ばし、或いはその二重結合を固定することにより、吸収極大を長波長側に延ばし且つ優れた光増感性が示される光重合開始剤用或いは光架橋剤用の増感剤について種々検討してきた（特願平 5-144423 号明細書、特願平 5-132482 号明細書）。

【0003】

【化 3】



【0004】上記の様な化合物は、二重結合を延ばすことにより吸収波長を長波長に延ばすことが可能であり、更に、ジアリールハロニウム塩、ハロメチル—S—トリアジン、ハロゲン化合物及び有機過氧化物等の重合剤或いは架橋剤に対して増感作用を示す為、感光性組成物及び感光性樹脂組成物の形成材料として用いることが出来た。一方、チオバルビツル酸誘導体色素はこれまで、分析試薬として金或いは銀等の検出に用いられた報告はあったが、この色素が増感色素として用いられたことはなく、又、二重結合の延長による増感領域の長波長化も検討されたことはなかった。

【0005】

【発明が解決しようとしている問題点】従って、本発明の目的は、光重合剤及び／又は光架橋剤に対する光増感剤として用いることが出来る赤色領域で高い吸収感度を有するチオバルビツル酸誘導体に、二重結合を導入し、*

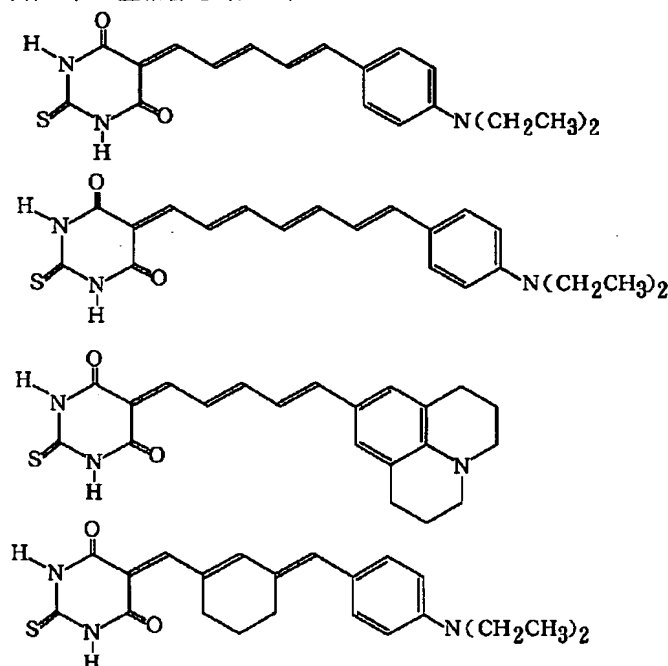
*これを延長することによって高感度の色素を提供すること、又、それらのチオバルビツル酸誘導体を光増感剤として用いる優れた特性の光重合性或いは光架橋性の感光性組成物、更にはホログラム記録媒体を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決する為の手段】上記の目的は以下の本発明により達成される。即ち本発明は、下記のいずれかの式により表わされるチオバルビツル酸誘導体化合物からなることを特徴とする光重合剤及び／又は光架橋剤に対する可視光増感剤、重合性及び／又は架橋性の感光性組成物、及び該感光性組成物を用いたホログラム記録媒体。

【0007】

【化4】



【0008】

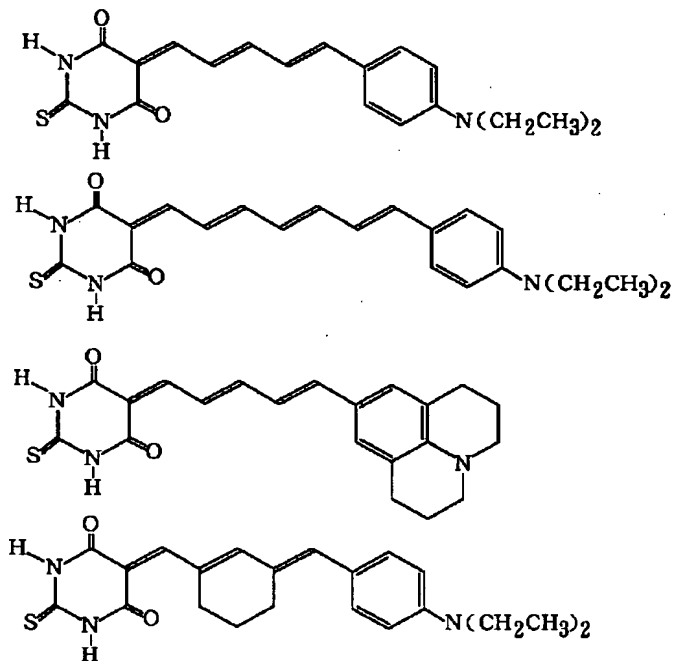
【作用】本発明者等は、上記従来技術の問題点を解決す

べく鋭意研究の結果、チオバルビツル酸誘導体化合物に二重結合を導入すれば、高感度の色素とすることが出来、且つ二重結合の延長により増感領域の長波長化が図られ、光重合剤或いは光架橋剤に対する優れた増感性が示される為、これを用いた感光性組成物、更に該感光性組成物を主成分とするホログラム記録媒体は、優れた特性を有することを知見して本発明に至った。

* 【0009】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明にかかる可視光増感剤は、下記のいずれかの式により表わされるチオバルビツル酸誘導体化合物からなることを特徴とする。

【化5】

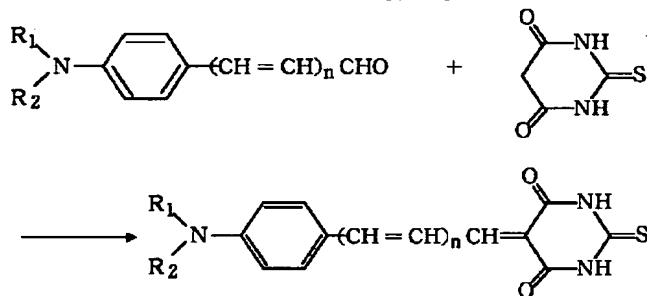


【0010】本発明にかかる可視光増感剤を構成するチオバルビツル酸誘導体は、チオバルビツル酸と対応するアルデヒドとによって得られるが、その合成は、下記に※30

※示す様な方法によって合成される。

【0011】

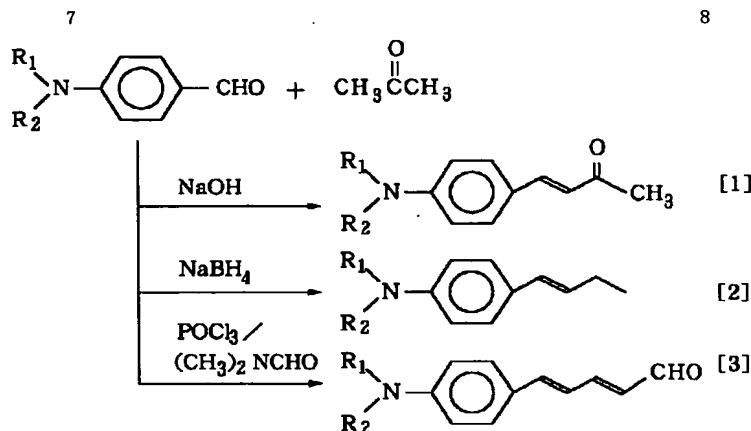
【化6】



【0012】又、この際に用いられる各アルデヒドは、下記に示す代表的な合成経路によって合成される。

★ 【化7】

★



二重結合の数を更に延長する場合には、上記した [3] で得られる化合物に対し、[1] 及び [2] の反応を繰り返すことにより合成される。アミノ基がジュロリジン基の様な閉環構造を採る場合も、上記と同様の合成方法を用いることが出来るが、この場合には、反応収率を上げる為に各段階での精製が必要である。

【0013】上記の様にして得られたチオバルビツル酸誘導体化合物は、吸収極大が長波長側に延び、且つ優れた光増感性を示し、光重合剤或いは光架橋剤に対する優れた増感剤となることが明らかとなった。かかる化合物の吸収波長及び増感波長域は、成膜される媒体或いは塗布の為の感光溶液の溶媒の種類に応じて、その吸収波長域が異なり、吸収極大が700nmに達する場合もある。特に、 $n=3$ 以上の化合物は、塗布溶媒の影響を大きく受け、例えば、通常の色素及び $n=2$ の化合物では、その溶媒によるシフト量は数10nm程度であるのに対し、 $n=3$ 以上の化合物の溶液では、溶媒の極性に

に応じて100nm程度変化し、且つその溶媒に応じて成膜した結果、70nm程度まで波長シフトした膜が得られた。

【0014】上記した様な本発明で使用するチオバルビツル酸誘導体化合物は、種々の重合開始剤或いは架橋剤に対する光増感剤（増感色素）として用いることが可能である。本発明で使用するチオバルビツル酸色素が増感可能な重合開始剤或いは架橋剤としては、具体的には、ジアリールハロニウム誘導体、ビスイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、ハロゲン化合物及び過酸化物等が挙げられる。中でも特にハロゲン化合物とは高い反応性を示す。その原因について詳細は不明であるが、基底状態においてハロゲン化合物と強い相互作用を示すことが、他の化合物とよりも反応性を上げている一因であると考えられる。又、これらの重合開始剤或いは架橋剤とチオバルビツル酸色素との反応機構については、増感される重合開始剤等が電子受容性基を有することから、三重項若しくは一重項からの電子又はエネルギー移動によるものと考えられる。

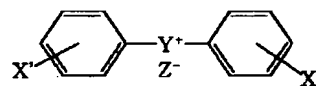
【0015】上記の様なチオバルビツル酸誘導体化合物は、少なくともチオバルビツル酸誘導体化合物、重合開

* 始剤及びモノマー等の重合性化合物とを必須の成分として、本発明にかかる光重合性の感光性組成物を形成する。又、少なくともチオバルビツル酸誘導体化合物、架橋剤及びポリマーとを必須の成分として、本発明にかかる光架橋性の感光性組成物を構成する。尚、これらの場合、条件に応じ感光性組成物中に、活性助剤、バインダーポリマー及び可塑剤を適宜添加させることが出来る。

【0016】又、上記のうち、チオバルビツル酸誘導体化合物、架橋剤、更には、カルバゾールを主体とするポリマーとからなる系の感光性樹脂組成物は、特に、体積位相ホログラム記録媒体として好ましく用いられる。この場合、本発明のチオバルビツル酸誘導体化合物の使用量は、体積位相ホログラム記録媒体の膜厚、露光波長に応じて濃度を調整し、感光溶液に対して、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ wt %、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ wt %の範囲で用いられればよい。

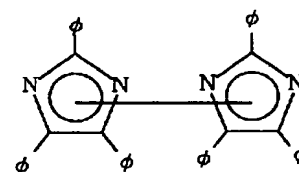
【0017】下記に重合開始剤或いは架橋剤として用いられるジアリールハロニウム塩誘導体等について以下に具体的に説明する。

【0018】・ジアリールハロニウム塩誘導体、
【化8】



Xはアルキル基又はハロゲン原子を、YはI、Br又はClを、ZはPF₆⁻、CF₃COO⁻、ClO₄⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。

【0019】ビスイミダゾール誘導体
【化9】



phiはアリール基を表わす。

【0020】ハロゲン化合物、
CI₄、CHI₃、CBrCl₃等、

【0021】ハロメチル-S-トリアジン

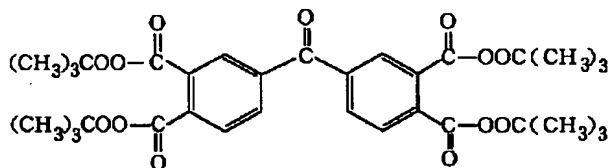
【化10】



Xはハロゲン原子、好ましくは塩素原子を、YはC

H₃、NH₂、NHR、OR、SR (R;アルキル基又はアリール基)、アルキル基又はアリール基を、R₁は

トリハロメチル基、アルキル基又はアリール基を表わ *



【0023】以上の様な重合開始剤或いは架橋剤は、感光溶液に対して好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ wt %の範囲で、更に好ましくは、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ wt %の範囲で

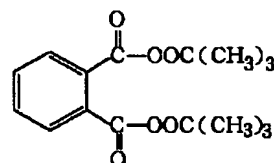
【0024】本発明にかかる重合性の感光性組成物に用いられる重合性化合物としては、少なくとも一個の二重結合を含む化合物であり、モノマー、プレポリマー、例えば、ダイマー、オリゴマー、これらの混合物が考えられる。具体的には、例えば、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレート、トリメチロールプロパントリアクリレート又はトリメタアクリレート、及び米国特許第3, 380, 831号明細書中で述べられたのと類似の化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート (46

2)、エチレングリコールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタアクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリ

*す。

【0022】有機過酸化物

【化11】



【化12】

トールテトラメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタアクリレート、ジアルリルマレートを等が挙げられる。

【0025】更に、スチレン、2-クロロスチレン、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及びメタアクリレート、1, 4-ベンゼンジアクリレート、及びメタアクリレート、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン等も挙げられる。但し、本発明で使用するモノマーとしては、上記のラジカル重合性のモノマーに限定されるわけではない。

【0026】本発明にかかる光架橋性の感光性樹脂組成物の主体を成すポリマーとは、具体的には、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリ-3-クロロビニルカルバゾール、ポリ-3-プロモビニルカルバゾール、ポリ-3-ヨードビニルカルバゾール、ポリ-3-メチルビニルカルバゾール、ポリ-3-エチルビニルカルバゾール、クロロ化ポリビニルカルバゾール、プロモ化ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。又、上記の他の光架橋性を示すポリマーとしては、p-位にハロゲン (Cl, Br, I)、アミノ基、ジメチルアミノ基、メトキシ基を有するポリスチレン、ポリ (N-ビニルインドール)、ポリ (N-ビニルピロール)、ポリ (N-ビニルフェノチアジン)、ポリ (イソプロペニルフェノール)、ポリ [4- (N, N-ジフェニルアミノ) フェニルメチルメタアクリレート] 等が挙げられる。

【0027】更に上記のビニルカルバゾール系ポリマーは、例えば、フィルムとした際の強度や柔軟性等の特性の制御の為、必要に応じて他のモノマーとコポリマー化又は他のポリマーとブレンドポリマー化したものが用いられる。例えば、上記のビニルカルバゾール類に加え

て、オレフィン、酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸、メタクリル酸のエステル、スチレン、アクリロニトリル等をコポリマー化及びブレンドポリマー化したものが用いられる。

【0028】又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-水素化ブタジエンコポリマー、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセテート等の他のポリマーをブレンドして用いることも出来る。尚、これらのモノマー、ポリマーは、所望の特性が得られる様にその添加割合を調節して用いられる。

【0029】本発明にかかる光架橋性の感光性樹脂組成物は、上記の必要成分を一度に、又は順次、適当な溶媒に溶解させることによって得られる。この際に使用される好ましい有機溶剤としては、芳香族を側鎖に有するポリマー、増感剤或いは架橋剤の溶解性及び溶剤の沸点等を考慮すると、ベンゼン、キシレン、クロルベンゼン、クロロホルム、ジクロルエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、ピリジン、ジオキサン、テトロヒドロフラン或いはこれらの混合物が特に好ましく用いられる。p位に-OHを有するスチレン等の親水性基を有するポリマーを使用する場合には、メタノール、エタノール等が好ましく用いられる。

【0030】又、この様にして得られる本発明にかかる光架橋性の感光性樹脂組成物は、用いられるポリマーの濃度や分子量等により変化するが、得られる溶液の粘度を、20℃で50~5,000cps、好ましくは300~2,000cpsの範囲とするのが好適である。

【0031】使用されるポリマーの溶解方法としては、ポリマーを有機溶剤中に入れて必要に応じて加熱し、濾過して不溶分を除き、放置して気泡を除去する等の通常の溶解操作でよく、特に限定されない。尚、以上の如くして得られる本発明にかかる光架橋性樹脂組成物は、可視光領域に感度を有している。従って、保存の際は暗所に保存することが好ましい。

【0032】次に、本発明にかかるホログラム記録用の感光性媒体について説明する。かかるホログラム記録媒体は、上記した様な本発明にかかる感光性組成物を用い、ガラス板やプラスチックフィルムの如き適当な基材上に塗膜を形成することによって得られる。更に、かかるホログラム記録媒体を使用し、可干渉性の光で露光し、干渉縞を記録することにより優れたホログラムが作製される。

【0033】以下、光架橋性樹脂組成物を用いたホログラム記録媒体を使用した場合を例にとって、本発明にかかるホログラム作製方法について述べる。先ず、以上の如くして形成されたホログラム記録用の感光性記録媒体に、使用した本発明にかかるチオバルビツル誘導体からなる光増感剤の感光領域に応じたコヒーレントな可視光である、物体光と参照光の2光束の可干渉性レーザーを

用い露光して、体積位相型ホログラムの潜像を形成する。

【0034】その後、溶媒による膨潤及び収縮現象を利用した下記に述べる現像工程を経ることによって、高解像度及び高回折効率の体積位相型ホログラムを形成することが出来る。即ち、上記の露光工程に続いて、ホログラム記録媒体を、かかる記録媒体組成中に使用されているポリマーは勿論のこと、光反応により生成されるポリマー架橋物を殆ど溶出させることのない溶媒（第一の溶媒）中に浸漬して、記録媒体中から増感剤及び未反応及び分解した架橋剤のみをほぼ完全に溶出除去して着色を除く。尚、この工程は下記の膨潤工程を兼ねることが出来る。

【0035】次いで行う現像工程は、下記の様な膨潤工程及び収縮工程の2ステップからなる。即ち、ホログラム記録媒体の膨潤工程においては、上記した露光工程によりホログラム潜像が形成され、続いて上記の膨潤工程により増感剤及び未反応及び分解した架橋剤が除去された記録媒体を、上記した第一の溶媒を用いた膨潤液で処理し、形成されたホログラムパターンに応じた膨潤を引き起こさせる。その後、第二の溶媒を使用する収縮処理によって、上記の膨潤状態のホログラム記録媒体を収縮させて、ホログラムの増幅及び固定化を行う。

【0036】上記したホログラム現像工程に使用される第一の溶媒である膨潤液としては、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン（オルト体、メタ体、パラ体及びそれらの混合物）、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジクロライド、ベンジブロマイド、α-メチルナフタリン、α-クロルナフタリン等のベンゼン及びナフタリンの誘導体、ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、トリクロルエタン、ジクロルエタン、プロモホルム等のハロゲン置換の飽和又は不飽和の炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、蟻酸エチル等のエステル類、その他のアミン類、アミド類等が挙げられる。

【0037】特に、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体をポリマーとして用いる際には、膨潤液としては、ベンゼン、トルエン、キシレン（オルト体、メタ体、パラ体及びそれらの混合物）、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジクロライド、ベンジブロマイド、α-メチルナフタリン、α-クロルナフタリン等のベンゼン及びナフタリンの誘導体を用いるのが望ましい。

【0038】又、第二の溶媒である収縮液としては、ホログラム記録媒体に対して膨潤又は溶解作用を有せず、

且つ上記に挙げた様な膨潤液と相溶性のある溶媒は全て使用することが可能であるが、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類等が好ましく使用される。

【0039】中でも炭素数5~7の飽和炭化水素は収縮効果に優れ、単独或は相互の混合、或は他の溶媒との混合溶媒として、収縮工程に用いるのが好適である。又、夫々の工程における温度や時間等の処理条件は、夫々使用する記録媒体の種類及び溶媒の種類等によって変化する為、一概には規定することは出来ないが、一般的にはいずれの工程も、10℃~70℃程度の温度で数秒間~数分間の処理で十分な効果を挙げることが出来る。

【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

実施例1~実施例4

7-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリユナールの合成

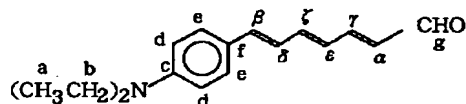
DMF (10.8g) を10℃以下に冷却し、POCl₃*

*, (10.8g) を10℃以下に保ち滴下し、次いで0℃で30分間冷却した。その後、6-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2-ヒドロキシ-3, 5-ヘキサジエン (14g) /DMF (27g) を0℃で、2時間かけて滴下した。次いで、50℃にて2時間反応させた。反応後、反応物を0℃に冷却し、酢酸ナトリウム (32g) /水 (77ml) を10℃以下で滴下し、滴下後、室温で一時間攪拌した。その後、水を200~300ml 加え、エーテル500ml で洗浄した水相を、10℃以下で水酸化ナトリウム希薄溶液を添加し、アルカリ性とした。この際に、析出した結晶を減圧濾過し、水洗後、CHCl₃ で抽出し、MgSO₄ で乾燥後、カラム精製して、7-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリユナールを合成した。この際の収率は18.5%であった。

【0041】得られた合成物をプロトンNMRにて同定したところ、下記の表1の結果が得られ、合成物は以下の構造を有する化合物であることが確認された。

【0042】

【化13】



【表1】

化学シフトδ値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1.18	t	-CH ₃	a	7Hz
3.39	q	-CH ₂ -	b	7Hz
6.13	q	-CH	α	15Hz, 8Hz
6.45	q	-CH	ε	15Hz, 11Hz
6.69	q	-CH	δ	15Hz, 10Hz
6.74	d	-CH	β	14Hz
6.63 7.32	dd	-CH	d, e	9Hz
6.83	q	-CH	ζ	15Hz, 10Hz
7.18	q	-CH	γ	15Hz, 12Hz
9.55	d	-CHO	g	8Hz

【0043】上記の反応を繰り返して、*n*=4のアルデヒドを得た。又、各反応段階での精製を十分に行いながら、上記と同様の合成方法を用いてアミノ基がジュロリジン基である*n*=3のアルデヒドを得た。

【0044】次に、上記で得られた0.0100molの各アルデヒド、0.0100molのチオバビルツール酸、及び3cm³のエタノールの混合溶液を75℃で2時間加熱した。析出した固体を濾別し、アセトン系か※

※ら再結晶して各々青色固体を得た。得られた化合物を¹H-NMRにて同定したところ、下記の表2及び表3の結果が得られ、表4に示す構造を有することが確認された。得られた色素についての吸収極大値も表4に示した。

【0045】

【表2】

位置	1. BTA - E - D3			2. BTA - E - D4			3. BTA - J - D3		
	化学シフト δ 値 (ppm)	結合定数 (Hz)		化学シフト δ 値 (ppm)	結合定数 (Hz)		化学シフト δ 値 (ppm)	結合定数 (Hz)	
y	8. 7 2	19	d	8. 7 5	20	d	8. 7 1	19	d
z	—	—		—	—		2. 7 5	6	t
a	1. 2 3	7	t	1. 2 1	7	t	1. 9 8	6	m
b	3. 4 5	7	q	3. 4 2	7	q	3. 3 3	6	t
d、e	6. 6 6	9	d	6. 6 4	9	d	7. 0 5	—	s
	7. 4 5		d	7. 3 8		d			
α	7. 1 3	15	d	6. 9 1	15	d	7. 0 7	12	d
β	8. 0 9	13	d	8. 0 7	13	d	8. 0 5	13	d
γ	6. 9 9	12、15	dd	6. 8 1	11、15	dd	6. 9 6	11、15	dd
δ	7. 9 6	13、13	dd	7. 9 3	13、13	dd	7. 9 3	13、13	dd
ϵ	7. 3 9	12、14	dd	7. 0 4	12、14	dd	7. 3 7	11、14	dd
ζ	—	—		7. 3 0	11、?	dd	—	—	
η	—	—		6. 6 2	12、?		—	—	

【0046】

【表3】

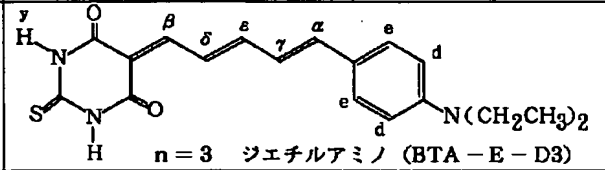
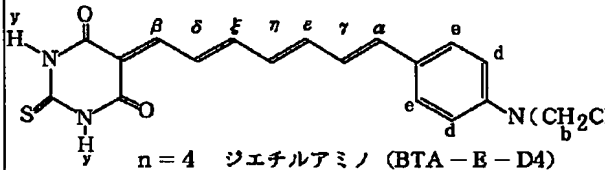
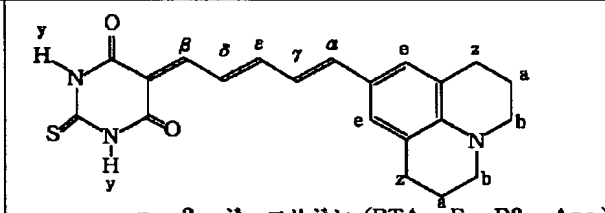
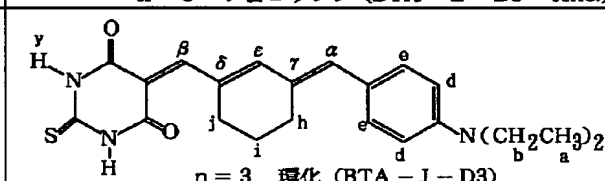
* 【0047】

* 【表4】

4_BTA - E - D3 - Anc.			
位置	化学シフト δ 値 (ppm)	結合定数 (Hz)	
y	8. 7 7	—	s
a	1. 2 2	7	
b	3. 4 4	7	q
d、e	6. 6 8	9	d
	7. 4 5		d
h	2. 7 6	5	t
i	1. 7 9	5、7	m
j	3. 4 3	7	t
α	6. 8 4	—	s
β	8. 0 4	—	s
ϵ	7. 1 8		s

17

18

実施例	化合物	吸収極大 (nm)
1	 $n=3$ ジエチルアミノ (BTA-E-D3)	660
2	 $n=4$ ジエチルアミノ (BTA-E-D4)	670
3	 $n=3$ ジュロリジン (BTA-E-D3-Anc.)	700
4	 $n=3$ 環化 (BTA-J-D3)	640

【0048】実施例5～実施例7:

実施例2で得られた増感剤 ($n=4$ 、ジエチルアミノ) (5×10^{-6} M) のクロロホルム溶液に、各重合剤或いは架橋剤である 10^{-2} M ~ 10^{-3} M のヨードホルム、トリアジン及びフェニルヨードニウムを加え、647 nm の光を照射し、色素の退色変化を測定した。その結果、分解速度は、ヨードホルム > トリアジン > フェニルヨードニウムの順であることが確認された。

【0049】実施例8

PVC 3 g、実施例1で得られた増感剤 ($n=3$ 、ジエチルアミノ) 0.01 g を、30 ml のクロロベンゼン又はクロロホルムに溶解し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。得られた溶液を、硝子基板上に膜厚が 5μ になる様に塗布し乾燥した。この結果、 $n=3$ 、ジエチルアミノの系の増感剤においては、芳香族系の溶媒であるクロロベンゼンを使用した場合には、600 nm に吸収極大を有した膜が得られた。一方、クロロホルムを溶媒として使用した場合には、670 nm に吸収極大を有する膜が得られた。

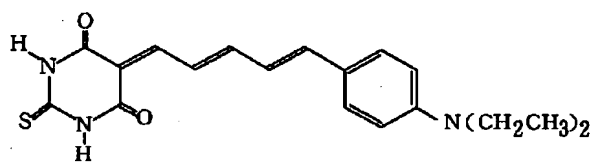
【0050】実施例9

PVC 3 g、ヨードホルム 0.1 g 及び以下の式であらわされる増感剤 0.01 g を 30 nm のクロロベンゼンに溶解し、本発明にかかる感光性樹脂組成物を得た。この溶液を硝子基板上に膜厚が 10μ m になる様に塗布乾

* 燥して、本発明にかかるホログラム記録媒体を得た。次にこの様にして得られたホログラム記録媒体に、クリプトンレーザー (647.1 nm) を用い、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光を行った。この結果、図1に示す様に色素の退色が速やかに起こった。

【0051】

【化15】



【0052】実施例10

ポリビニルカルバゾール 3 g、オニウム塩 0.1 g、増感剤として実施例1で得られた化合物 0.01 g を 30 ml のクロロベンゼンに溶解し、感光性樹脂組成物を得た。又、上記で得られた溶液を、硝子基板上に膜厚が 2μ m になる様に塗布し、乾燥して、本発明にかかる記録媒体を得た。次に、この様にして得られたホログラム記録媒体にクリプトンレーザー (647.1 nm) を用い、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光を行い、更に、約 120°C で1分加熱し、ジクロロメタンで現像し、未露光部分を除去してレリーフパターンを得た。この結果得られた

レリーフパターンにはマスクのネガ像がよく再現されていた。

【0053】実施例11

実施例10で使用したポリビニルカルバゾールをポリ-p-クロルスチレンに代えた以外は実施例10と同様にして、本実施例の感光性樹脂組成物及びホログラム記録媒体を得た。又、得られたホログラム記録媒体を使用し、レリーフパターンを作製したところ、実施例10と同様に、レリーフパターンにはマスクのネガ像がよく再現されていた。

【0054】実施例12

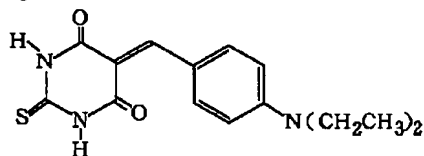
実施例10で使用したポリビニルカルバゾールをポリ-p-メトキシスチレンに代えた以外は実施例10と同様にして、本実施例の感光性樹脂組成物及びホログラム記録媒体を得た。又、得られたホログラム記録媒体を使用し、レリーフパターンを作製したところ、実施例10と同様に、レリーフパターンにはマスクのネガ像がよく再現されていた。

【0055】実施例13

PVC 3g、ヨードホルム 0.1gと、次に示す増感剤を0.01g、30mlのクロロベンゼンに溶解し、本発明にかかる感光性樹脂組成物を得た。これらの得られた溶液を、硝子基板に膜厚が2μになる様に塗布し、乾燥して、本発明にかかるホログラム記録媒体を得た。次に、上記の様にして得られた記録媒体に、488nmのレーザー波長で100mJ/cm²の露光を行い、更に約120℃で1分加熱しジクロロメタンで現像し、未露光部分を除去してレリーフパターンを得た。この結果、レリーフパターンはマスクのネガ像をよく再現した。

【0056】

【化16】



【0057】実施例14

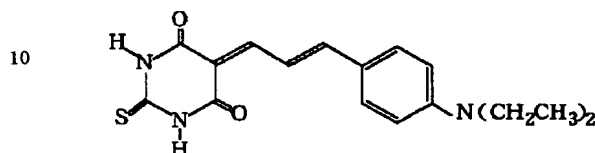
【0062】実施例16

0.01gの下記式で示される色素、5.0gのポリビニルカルバゾール、0.5gのビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート及び0.1gのヨードホルムを60cm³のトルエンに溶解

* 増感剤を下記に示す化合物に代え、且つホログラム記録媒体への露光の際に、514.5nmのレーザー波長を用いる以外は、実施例13と同様にしてホログラム記録媒体上にレリーフパターンを得た。この結果、レリーフパターンは実施例13と同様に、マスクのネガ像をよく再現した。

【0057】

【化17】

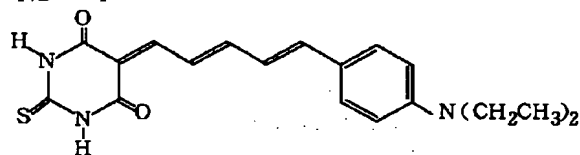


【0058】実施例15

増感剤を下記に示す化合物に代え、且つホログラム記録媒体への露光の際に、633nmのレーザー波長を用いる以外は、実施例13と同様にしてホログラム記録媒体上にレリーフパターンを得た。この結果、レリーフパターンは実施例13と同様に、マスクのネガ像をよく再現した。

【0059】

【化18】



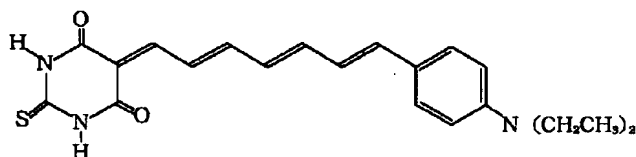
【0060】実施例16

増感剤を下記に示す化合物に代え、且つホログラム記録媒体への露光の際に、647nmのレーザー波長を用いる以外は、実施例13と同様にしてホログラム記録媒体上にレリーフパターンを得た。この結果、レリーフパターンは実施例13と同様に、マスクのネガ像をよく再現した。

【0061】

【化19】

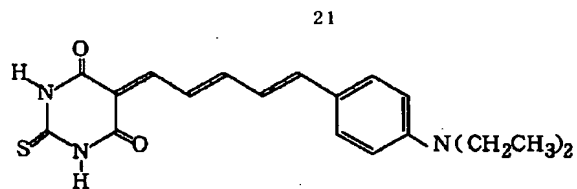
*



し、本発明にかかる体積位相型ホログラム記録媒体用の感光液を得た。この溶液をガラス基板上にスピコートし、膜厚10μmのホログラム記録媒体を得た。

【0063】

【化20】



得られたホログラム記録媒体をヘリウムネオンレーザー光 (632.8 nm) を用いて2光束干渉露光した。露光量は100 mJ/cm² であった。この露光したホログラム記録媒体をキシレン及びヘキサンで現像することにより、反射型の体積位相型ホログラムを得た。得られたホログラムの回折効率率は約75%であった。 *

* 【0064】

【効果】以上説明した様に、本発明によれば、可視領域の青から赤色にまで高い吸収感度を有し、優れた増感性を示す可視光増感剤が提供される。又、これらの可視光増感剤をかかると増感剤が増感可能な重合開始剤及び架橋剤と共に用いることにより、優れた特性の感光性組成物、及び該感光性組成物を主体として用いる優れた特性のホログラム記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9で得られた感光性樹脂組成物を使用した感光膜の色素の退色状況を示すスペクトル。

【図1】

